

CATION ELECTRODEPOSITION PAINT COMPOSITION AND METHOD OF FORMING COATING FILM

Patent number: JP2000204299
Publication date: 2000-07-25
Inventor: MURAKAMI RYOICHI; MURAMATSU KOSUKE;
ISHIWATARI MASARU
Applicant: NIPPON PAINT CO LTD
Classification:
- international: B05D7/14; C09D5/44; B05D7/14; C09D5/44; (IPC1-7):
C09D5/44; B05D7/14
- european:
Application number: JP19990004524 19990111
Priority number(s): JP19990004524 19990111

Report a data error here

Abstract of JP2000204299

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress development of gas pinholes in zinc steel sheets or galvanized steel sheets and improve the throwing power of a film by specifying a conductivity of a diluted paint and a Coulomb effect in electrodeposition. **SOLUTION:** A cationic resin having an epoxy equivalent of 180-1200, especially 375-1,000, 10-50 wt.%, preferably 15-40 wt.% of a block polyisocyanate having a dissociation temperature of 100-180 deg.C, 0.1-6 wt.% of a dissociation catalyst such as dibutyltin laurate and N-methylmorpholine as needed, 0.1-15 wt.%, especially 0.1-5 wt.% of additives such as acids such as formic acid, lactic acid, acetic acid and sulfamic acid and surfactants, 1-35 wt.%, especially 10-30 wt.% of a pigment, 1-20 wt.%, especially 1-15 wt.% of a pigment dispersing resin are dispersed in an aqueous medium to obtain a cation electrodeposition paint composition having a conductivity of a diluted paint of 1,000-1,300 μ S/cm² and a Coulomb efficiency of 40 mg/Coulomb or more in three-minute electrodeposition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-204299
(P2000-204299A)

(43)公開日 平成12年7月25日(2000.7.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコート*(参考)
C 0 9 D 5/44		C 0 9 D 5/44	A 4 D 0 7 5
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	A 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平11-4524	(71)出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22)出願日	平成11年1月11日(1999.1.11)	(72)発明者	村上 良一 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本 ペイント株式会社東京事業所内
		(72)発明者	村松 孝亮 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本 ペイント株式会社東京事業所内
		(74)代理人	100094570 弁理士 ▲高▼野 俊彦 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カチオン電着塗料組成物および塗膜形成方法

(57)【要約】

【課題】 特に、亜鉛鋼板又は亜鉛めっき鋼板に対するガスピンホール発生を抑制し、かつ高いつきまわり性を有する塗膜が得られるカチオン電着塗料組成物および塗膜形成方法を提供する。

【解決手段】 希釈塗料の電導度が1000～1300 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ 、クーロン効率が40mg/クーロン以上であるカチオン電着塗料組成物および塗膜形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希釈塗料の電導度が $1000 \sim 1300 \mu S/cm^2$ 、3 分間電着塗装時のクーロン効率が $40 mg/クーロン$ 以上であることを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載のカチオン電着塗料組成物を、鋼板に塗膜形成することを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項 3】 前記鋼板が、亜鉛鋼板又は亜鉛めっき鋼板であることを特徴とする請求項 2 記載の塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カチオン電着塗料組成物およびそれを用いた塗膜形成方法に関する。更に詳しくは、亜鉛鋼板又は亜鉛めっき鋼板に対するガスピンホール発生を抑制し、且つ高いつきまわり性を有する塗膜が得られるカチオン電着塗料組成物およびそれを用いた塗膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車ボディーなどの塗装に用いられるカチオン電着塗料組成物は、一般にカチオン性樹脂、硬化剤及び中和剤等を含む樹脂分散体（エマルジョン）と、顔料分散樹脂及び顔料を含む顔料分散ペーストとを水性媒体中に分散した形で提供される。

【0003】 亜鉛めっき鋼板にカチオン電着塗装した場合、塗膜面にクレター状の異常が発生することがある。カチオン型電着塗料では、塗装初期に、水の電気分解で発生した水素ガスが析出膜間に存在しており、電着が進むに従って膜抵抗が増加し、塗膜にかかる電圧が水素ガス放電電圧より大きくなると火花放電が起こり、その際の熱によって放電近傍の塗膜の樹脂が硬化し、以後の工程での塗膜の熱フローが不十分となってクレターとして残る現象が見られる。このクレターはガスピンホールと呼ばれ、このガスピンホールの発生を抑制できる傾向をガスピンホール性と呼んでいる。

【0004】 ガスピンホール性は、亜鉛のようなスパーク電圧が低い金属をめっきした亜鉛鋼板、亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を被塗物に用いた場合に特に問題となる。

【0005】 従来、ガスピンホール性を向上するために、溶剤、可塑性剤等を添加して柔軟な析出塗膜を形成することによって、発生した水素ガスが抜け易くする方法があったが、逆につきまわり性が低下するという問題点が生じていた。つきまわり性とは、電極部から遠い所の電着膜が十分に形成されずに未塗装の部分が残ることがあり、この未塗装の部分を少なくできる性能のことを示す。

【0006】 その他、電着塗膜を厚く形成することで、析出時に発生したピンホールを修復させる方法等もあ

たが、塗料の使用量が増えてしまうという問題点があった。

【0007】 そこで、つきまわり性などの他の性能に悪影響することなく、ガスピンホールの発生を防止する対策の開発が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、鋼板、特に亜鉛鋼板又は亜鉛めっき鋼板に対するガスピンホール発生を抑制し、且つ高いつきまわり性塗膜が得られるカチオン電着塗料組成物およびそれを用いた塗膜形成方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、希釈塗料の電導度が $1000 \sim 1300 \mu S/cm^2$ 、3 分間電着塗装時のクーロン効率が $40 mg/クーロン$ 以上であることを特徴とするカチオン電着塗料組成物を提供する。

【0010】 希釈塗料の電導度は、好ましくは $1050 \sim 1250 \mu S/cm^2$ である。

【0011】 希釈塗料の 3 分間電着塗装時のクーロン効率は、好ましくは $45 \sim 55 mg/クーロン$ である。

【0012】 希釈塗料は、中和剤濃度が $20 mg$ 当量/ $100 g$ 固形分以下であるのが好ましく、より好ましくは $10 \sim 20 mg$ 当量/ $100 g$ 固形分である。

【0013】 樹脂分散体（エマルジョン）のグリシジル基とアミンの反応当量比率は、好ましくは $1/0.7 \sim 1/0.9$ である。

【0014】 また、本発明は、上記カチオン電着塗料組成物を鋼板に塗膜形成することを特徴とする塗膜形成方法を提供する。

【0015】 前記鋼板は、例えば亜鉛鋼板又は亜鉛めっき鋼板である。

【0016】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】 本発明のカチオン電着塗料組成物は、希釈塗料の電導度が $1000 \sim 1300 \mu S/cm^2$ であることが必要である。電導度が $1300 \mu S/cm^2$ を越えるとガスピンホール性が悪くなる。電着塗装時に電着塗料に電圧を印加すると、電圧印加直後に大きな電流が流れた後に急減し、その後は漸減して定常電流となる。水素ガス起因の放電はこの電圧印加直後に流れる電流量が多いほど起こり易いことが確認されている。したがって、希釈塗料の電導度を下げて流れる電流量を抑えれば、ガスピンホールの発生を抑制することができる。しかし、電導度が $1000 \mu S/cm^2$ 未満であると電極部から遠い所に電流が流れにくくなり、つきまわり性が悪くなる。より好ましい電導度は $1050 \sim 1250 \mu S/cm^2$ である。

【0018】 電導度を $1000 \sim 1300 \mu S/cm^2$ に調整する方法としては、カチオン性樹脂をカチオン化する際に反応させるアミンの未反応物（フリーアミン）

を減少させて調節する。例えばエポキシ樹脂をアミノ化して得られるアミノ変性エポキシ樹脂を用いる場合は、グリシジル基とアミンの反応当量比率を1/0.7~1/0.9の範囲にすることが挙げられる。また、上記アミン付加後、例えばジイソシアネートの1当量部を2-エチルヘキシルセロソルブ等のブロック剤でブロックしたハーフブロックイソシアネートを加えてフリーアミンを消失させれば、さらに良好な結果が得られる。

【0019】また、カチオン電着塗料組成物は、希釈塗料とした場合の3分間電着塗装時のクーロン効率が40 10 mg/クーロン以上であることが必要である。ここで、クーロン効率は、電流を流すことによって消費された電荷量(クーロン)に対して析出した塗料の量(mg)の割合を示す。本発明では希釈塗料の電導度を従来よりも低くするので、電着塗装時に流れる電流量が従来より少なくなり、特に電極部から遠い所は電流が少なくなるため、つきまわり性の低下が顕著となる。したがって、この3分間電着塗装時において少ない電流(電荷量)で多くの塗料を析出することができれば、言い換えるとクーロン効率を高めれば、つきまわり性を向上させることが 20 できる。すなわち、3分間電着塗装時のクーロン効率を40mg/クーロン以上とすることにより十分なつきまわり性が得られる。3分間電着塗装時のクーロン効率は、より好ましくは45~55mg/クーロンである。

【0020】3分間電着塗装時のクーロン効率を40mg/クーロン以上に調整する方法としては、例えば希釈塗料中の中和剤濃度を20mg当量/100g固形分以下とすることが挙げられ、より好ましくは10~20mg 30 g当量/100g固形分である。具体的には、酢酸、乳酸、蟻酸、スルファミン酸等の一種又は二種以上を組み合わせた酸でカチオン性樹脂のカチオン基を中和させる。特に蟻酸やスルファミン酸のような強酸を用いるのが好ましい。

【0021】本発明のカチオン電着塗料組成物は、鋼板に塗膜形成することを特徴とし、特に亜鉛のようなスパーク電圧が低い金属をめっきした亜鉛鋼板、亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板に塗膜形成する場合に有用である。

【0022】次に、本発明のカチオン電着塗料組成物を構成する成分例について説明する。

【0023】本発明で用いるカチオン性樹脂は特に限定されないが、好ましいカチオン性樹脂はアミノ変性樹脂であり、特に好ましくはアミノ変性エポキシ樹脂である。アミノ変性エポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を2級アミンでアミノ化したものが挙げられる。

【0024】本発明で用いるエポキシ樹脂は、一般にポリエポキシドである。このポリエポキシドは、1分子中に平均1個以上の1, 2-エポキシ基を有する。これらのポリエポキシドは180~1200のエポキシ当量、 50

特に375~1000のエポキシ当量を有することが好ましい。

【0025】このようなポリエポキシドの有用な部類には、ポリフェノール(例えば、ビスフェノールA)のポリグリシジルーエーテルが挙げられる。これらは、例えば、アルカリ存在下にて、ポリフェノールと、エピクロロヒドリンまたはジクロロヒドリンとをエーテル化することにより調製される。このポリフェノールは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタンまたはその類似物であり得る。

【0026】これらのエポキシ樹脂は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールや単官能性のアルキルフェノールのような適当な樹脂で変性しても良い。この変性に用いる樹脂の例としてはポリカプロラクトンジオール、エチレンオキサイド付加重合物等が挙げられる。

【0027】エポキシ樹脂のアミノ化に用いる2級アミンとしては、n-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン及びジイソプロパノールアミンのようなアルカノールアミン;及びジエチルアミン及びジブチルアミンのようなアルキルアミン等が挙げられる。また、ジエチレントリアミン及びアミノエチルエタノールアミンのような少なくとも1個の1級アミノ基を有するポリアミンを、メチルイソブチルケトン及びメチルエチルケトンのようなケトン類で1級アミノ基をブロックしたケチミン化合物を用いてもよい。これらのアミン類は2種以上を混合して使用してもよい。

【0028】本発明で用いる硬化剤としては、ブロックポリイソシアネートが好ましい。特に好ましいブロックポリイソシアネートは、解離温度が100~180℃のものである。ブロックポリイソシアネートは別の成分として組成物中に存在してもよく、また他の成分と一体化してもよい。例えばハーフブロック化ポリイソシアネートをカチオン性樹脂と反応して、カチオン性樹脂に架橋能力を付与してもよい。ブロックポリイソシアネートを含有しない場合には、硬化性が不足し、ブロックポリイソシアネートの解離温度が100℃未満であると塗膜の流動性が非常に悪いため平面部の平滑性が低下し、好ましくない。また、塗料の安定性にも問題がある。他方、解離温度が180℃を越えると現行の多くの塗装ラインにおける焼付け条件では硬化性が不足し、防食性が低下する。

【0029】かかる解離温度が100~180℃のブロックポリイソシアネートとしては、従来電着塗料用ビヒクル成分として用いられている全てのポリイソシアネート類が使用できる。代表的なポリイソシアネート類としては、例えば、トルエンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネー

ト、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-ブピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、エチリデンジイソシアネート、ブチリデンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂肪族環式ジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-または2, 6-トルエンジイソシアネートまたはそれらの混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、1, 4-キシレンジイソシアネートなどの脂肪族-芳香族ジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、クロロジフェニルジイソシアネートなどの核置換芳香族ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエンなどのトリイソシアネート、4, 4'-ジフェニル-ジメチルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどのテトライソシアネート、トルエンジイソシアネートダイマー、トルエンジイソシアネートトリマーなどの重合したポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0030】100~180℃で解離するブロック剤は、触媒の存在下であってもよい。このようなブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノールのような低級及び高級アルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ及びヘキシルセロソルブのようなセロソルブ類、フリフリルアルコール、アルキル基置換フリフリルアルコールなどの脂肪族又は複素環式アルコール類、フェノール、m-クレゾール、p-ニトロフェノール、p-クロロフェノール、ノニルフェノールなどのフェノール類、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、アセトンオキシム、シクロヘキサノキシムなどのオキシム類、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、マロン酸エチルなどの活性メチレン化合物、その他、カプロラクタムなどを挙げることができる。

【0031】ブロックポリイソシアネート硬化剤に解離触媒を用いる場合は、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫などの有機錫化合物や、N-メチルモルホリンなどのアミン類、酢酸鉛やストロンチウム、コバルト、銅などの金属塩が使用できる。触媒の濃度は、通常カチオン電着塗料中の塗膜形成樹脂固形分

に対し0.1~6重量%である。

【0032】ブロックポリイソシアネート硬化剤の組成物中への配合量は、塗料固形分比に対し10~15重量%、好ましくは15~40重量%である。10重量%より少ないと硬化性不足の欠点を有し、50重量%を越えると塗膜焼付け時の脱離物が大量に発生するため、塗膜の平滑性低下や大量のヤニ、煙による公害発生等の問題がある。

【0033】樹脂分散体には、上記成分の他に必要に応じて種々の添加剤や溶剤を含むことができる。添加剤の例としては、塗膜形成成分を水性媒体中に分散する際に中和剤として使用する蟻酸、酢酸、乳酸、スルファミン酸などの酸類および界面活性剤が挙げられる。これらの添加剤の濃度は、通常、電着塗料中の樹脂固形分に対し0.1~15重量%、好ましくは0.1~5重量%である。但し、酸類の添加量は前述したように中和剤濃度として20mg当量/100g固形分以下とすることが望ましい。

【0034】本発明で用いる顔料分散ペーストは、顔料分散樹脂と適当な顔料との混合物である。使用し得る顔料分散樹脂には、上記カチオン性樹脂等周知のものが含まれる。使用し得る顔料の例としては、カーボンブラック、黒鉛、酸化チタン、亜鉛華などの着色顔料、ケイ酸アルミニウム、カオリンなどの体質顔料、ストロンチウムクロメート、塩基性ケイ酸鉛、塩基性硫酸鉛、リンモリブデン酸アルミニウムなどの合成顔料を用いることができる。この顔料の濃度は、電着塗料全体の固形分量に対し1~35重量%、好ましくは10~30重量%である。顔料分散樹脂の使用量は上記顔料の量に依存するが、電着塗料の全固形分に対し1~20重量%、好ましくは1~15重量%である。

【0035】本発明では、低鉛化のため鉛系防錆顔料は全く使用しないか、または使用しても希釈塗料（電着浴へ加えられる状態）の全金属イオン濃度が500ppm以下となる量で使用するのが好ましい。金属イオンの濃度が高いと平滑性が低下することがある。

【0036】上記成分を水性媒体中に分散させることにより本発明のカチオン電着塗料組成物が得られる。水性媒体中には、水の他に種々の有機溶剤を樹脂の溶解、粘度などの調整のために用いてもよい。使用し得る溶剤の例としては、炭化水素類（例えば、キシレンまたはトルエン）、アルコール類（例えば、メチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール）、エーテル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチル

エーテル)、ケトン類(例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセチルアセトン)、エステル類(例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート)やそれらの混合物が挙げられる。これらの溶剤の使用量は塗料全体に対して約0.1~5重量%、好ましくは0.2~3重量%である。

【0037】

【実施例】次に、本発明について実施例及び比較例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0038】(製造例1) 還流冷却器、攪拌機、滴下ポートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート168部、メチルイソブチルケトン(以下「MIBK」と略す。)73.2部、およびジブチル錫ジラウレート0.2部を仕込み、50℃へ昇温し、これへトリメチロールプロパン34.6部を内温が60℃を越えないように保って徐々に滴下した。次いで、メチルエチルケトオキシム106.7部を内温が70℃を越えないように保って滴下した。滴下終了後、IRスペクトルによりイソシアネート基のピークが消失するまで70℃に1時間保持し、ブタノール3.9部を加え、冷却し、ブロックイソシアネート硬化剤を調製した。固形分は80%であった。

【0039】(製造例2) 別に用意した製造例1と同じ反応容器に、エポキシ当量188の液状エポキシ樹脂(ダウケミカル社製、商品名「DER-331J」)681重量部、ビスフェノールA269部、ノニルフェノール88部およびMIBK115部を仕込み、140℃に加温して完全に溶解させた。反応触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール2%溶液(キシレン98%)5部を加えた後、140~150℃で反応させ、エポキシ当量1210を終点としてMIBK146部を加えた後、105℃まで冷却させた。次いで、n-メチルエタノールアミン47部、ジエチレントリアミンのメチルイソブチレンケチミン73%(MIBK溶液)54部を添加し、120℃で1時間保温し、カチオン性樹脂Aを得た。

【0040】(製造例3) 製造例2で得たカチオン性樹脂A1405部に、製造例1で得た硬化剤692部およびn-ヘキシルセロソルブ59部を90℃で30分混合し、88%蟻酸14.6部で中和した後、可塑剤(三洋化成社製、商品名「ニューポールYG-1」)を18部および脱イオン水3113部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36.0%のエポキシエマルジョンXを得た。

【0041】(製造例4) 製造例2で得たカチオン樹脂A1405部に、製造例1で得た硬化剤692部およびn-ヘキシルセロソルブ59部を混合し、90%酢酸25.1部で中和した後、可塑剤(三洋化成社製、商品名

「ニューポールYG-1」)を18部および脱イオン水3100部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36.0%のエポキシエマルジョンYを得た。

【0042】(製造例5) 別に用意した製造例1と同じ反応容器に、エポキシ当量188の液状エポキシ樹脂(ダウケミカル社製、商品名「DER-331J」)681重量部、ビスフェノールA269部、ノニルフェノール88部およびMIBK115部を仕込み、140℃に加温して完全に溶解させた。反応触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール2%溶液(キシレン98%)5部を加えた後、140~150℃で反応させ、エポキシ当量1210を終点としてMIBK146部を加えた後、105℃まで冷却させた。次いで、n-メチルエタノールアミン43部、ジエチレントリアミンのメチルイソブチレンケチミン73%MIBK溶液54部を添加し、120℃で1時間保温し、カチオン性樹脂Bを得た。

【0043】(製造例6) 製造例5で得たカチオン樹脂B1405部に、製造例1で得た硬化剤503部、n-ヘキシルセロソルブ57部およびイソホロンジイソシアネートの1当量部を2-エチルヘキシルセロソルブでブロックしたハーフブロックイソシアネート溶液(固形分80%)63部を90℃で30分間混合し、88%蟻酸15.2部で中和した後、可塑剤(三洋化成社製、商品名「ニューポールYG-1」)を18部および脱イオン水3113部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36.0%のエポキシエマルジョンZを得た。

【0044】(製造例7) 別に用意した製造例1と同じ反応容器に、エポキシ当量188の液状エポキシ樹脂(ダウケミカル社製、商品名「DER-331J」)681重量部、ビスフェノールA269部、ノニルフェノール77部およびMIBK114部を仕込み、140℃に加温して完全に溶解させた。反応触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール2%溶液(キシレン98%)5部を加えた後、140~150℃で反応させ、エポキシ当量1180を終点としてMIBK144部を加えた後、105℃まで冷却させた。次いで、n-メチルエタノールアミン55部、ジエチレントリアミンのメチルイソブチレンケチミン73%MIBK溶液54部を添加し、120℃で1時間保温し、カチオン性樹脂Dを得た。

【0045】(製造例8) 製造例7で得たカチオン樹脂D1400部に、製造例1で得た硬化剤500部およびn-ヘキシルセロソルブ54部を60℃で30分混合し、90%酢酸34部で中和した後、可塑剤(三洋化成社製、商品名「ニューポールYG-1」)を76部および脱イオン水3426部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36.0%のエポキシエマルシ

ョンUを得た。

【0046】（製造例9）製造例7で得たカチオン樹脂D1400部に、製造例1で得た硬化剤500部およびn-ヘキシルセロソルブ54部を60℃で30分混合し、88%蟻酸27部で中和した後、可塑剤（三洋化成社製、商品名「ニューボールYG-1」）を76部および脱イオン水3419部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36.0%のエポキシエマルジョンVを得た。

【0047】（製造例10）製造例5で得たカチオン樹脂B1405部に、製造例1で得た硬化剤503部、n*（製造例11）

成 分	重量部	固形分量
2-エチルヘキサノールハーフブロック化トルエンジイソシアネート（MIBK中）	320.0	304
ジメチルエタノールアミン	87.2	87.2
乳酸水溶液	117.6	88.2
エチレングリコールモノブチルエーテル	39.2	-

上記組成に従って、適当な反応容器を用い、室温で2-エチルヘキサノールハーフブロック化トルエンジイソシアネート（MIBK中）をジメチルエタノールアミンに加えた。混合物は発熱し、これを1時間攪拌した。次い※

成 分	重量部	固形分量
ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量193~203、シェル・ケミカル・カンパニー社製、商品名「エボン829」）	710.0	681.2
ビスフェノールA	289.6	289.6
2-エチルヘキサノールハーフブロック化トルエンジイソシアネート（MIBK中）	406.4	386.1
四級化剤	496.3	421.9
脱イオン水	71.2	-
エチレングリコールモノブチルエーテル	1584.1	-

上記組成に従って、ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールAを適当な反応容器に仕込み、窒素雰囲気下150~160℃へ加熱した。初期発熱反応が起こった。反応混合物を150~160℃で約1時間反応させ、次いで、120℃へ冷却後、2-エチルヘキサノールハーフブロック化トルエンジイソシアネートを加えた。反応混合物を110~120℃に約1時間保ち、次いで、ブチルセロソルブを加えた。次いで、85~95℃に冷却して均一化し、さらに四級化剤を加えた。酸価が1になるまで混合物を85~95℃に保持し、顔料分散用ワニスCを得た。樹脂固形分は50%であった。

【0050】（製造例12）顔料分散用ワニスC50部、脱イオン水93部、カーボンブラック1.8部、ジブチル錫オキサイド7部、カオリン20部、ケイ酸鉛6部および二酸化チタン72.2部を混合し、サンドグラインドミルで分散し、粒度10μm以下になるまで粉砕して顔料分散ペーストPを得た。

【0051】（製造例13）エポキシ当量450のビス

*-ヘキシルセロソルブ57部およびイソホロンジイソシアネートの1当量部を2-エチルヘキシルセロソルブでブロックしたハーフブロックイソシアネート溶液（固形分80%MIBK）63部を90℃で30分間混合し、90%酢酸18部で中和した後、可塑剤（三洋化成社製、商品名「ニューボールYG-1」）を18部および脱イオン水3100部でゆっくり希釈し、減圧下で有機溶剤を除去し、固形分36.0%のエポキシエマルジョンWを得た。

【0048】

※で、乳酸を仕込み、さらにブチルセロソルブを反応混合物を65℃で約半時間攪拌し、四級化剤を得た。

【0049】

フェノール型エポキシ樹脂に2-エチルヘキサノールハーフブロック化イソホロンジイソシアネートを反応させ、1-（2-ヒドロキシエチルチオ）-2-プロパノールおよびジメチロールプロピオン酸で3級スルホンウム化した顔料分散用樹脂ワニス135.3g（3級スルホンウム化率70.6%、樹脂固形分60%）、イオン交換水435.0g、カーボンブラック8.5g、カオリン72.0g、二酸化チタン345.0g、リンモリブデン酸アルミ75.0gおよびジブチル錫オキサイド41gをサンドグラインドミルで分散し、これをさらに粒度が10μm以下になるまで粉砕して顔料分散ペーストQを得た。

【0052】（実施例1~5、比較例1~4）上述した製造例で得たエマルジョンX、Y、顔料分散ペーストP、Qおよび脱イオン水を表1、2に示す組成に従って配合し、実施例1~5および比較例1~4の希釈塗料を得た。各希釈塗料の電導度、クーロン効率、中和剤濃度、固形分、及び各希釈塗料のガスピンホール性、つき

まわり性についての評価結果を表3に示す。なお、ガスピンホール性及びつきまわり性による評価方法は後述の通りである。

【0053】(ガスピンホール性) 化成処理を行った合金化溶融亜鉛めっき鋼板に、200V、220V、240V、260Vへそれぞれ5秒で昇圧後、175秒で各実施例又は比較例の塗料を電着した後、水洗し、160℃で10分間焼き付けし、塗面状態を観察した。クレターが発生した電圧が高いほどガスピンホール性が良いと評価できる。

【0054】(つきまわり性) つきまわり性は、いわゆる4枚ボックス法により評価した。すなわち、図1に示すように、4枚のリン酸亜鉛処理鋼板(JIS G 3141 SPCC-SDのサーフダインSD-5000処理)11~14を、立てた状態で間隔20mmで平行に配置し、両側面下部及び底面を布粘着テープ等の絶縁体で密閉したボックス10を用いる。なお、鋼板14以外の鋼板11~13には下部に8mmφの貫通穴15が設けられている。このボックス10を、図2に示すよう*

*に各実施例又は比較例の希釈塗料21を入れた電着塗装容器20内に浸漬し、各貫通穴15からのみ希釈塗料21がボックス10内に侵入するようにする。そして、各鋼板を電氣的に接続し、最も近い鋼板11との距離が150mmとなるように対極22を配置した。各鋼板を陰極、対極22を陽極として電圧を印加して鋼板にカチオン電着塗装を行った。塗装は、印加開始から5秒間で鋼板11のA面に形成される塗膜の膜厚が20μmに達する電圧まで昇圧し、その後175秒間その電圧を維持することにより行った。このときの浴温は28℃に調節した。塗装後の各鋼板は、水洗した後、160℃で20分間焼き付けし、空冷後、対極22に最も近い鋼板11のA面に形成された塗膜の膜厚と、対極22から最も遠い鋼板14のG面に形成された塗膜の膜厚とを測定し、膜厚(G面)/膜厚(A面)の比(G/A値)によりつきまわり性を評価した。この値が大きいほどつきまわり性が良いと評価できる。

【0055】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
エマルション (g)	X	200	—	—	414	328
	Y	200	414	—	—	100
	Z	—	—	396	—	—
顔料分散ペースト (g)	P	107	—	—	—	—
	Q	—	91	103	91	82
脱イオン水 (g)		493	495	501	495	490

【0056】

※30※ 【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
エマルション (g)	U	400	322	—	—
	V	—	—	414	—
	W	—	—	—	414
顔料分散ペースト (g)	P	107	85	—	—
	Q	—	—	91	91
脱イオン水 (g)		439	593	495	495

【0057】

【表3】

13

14

	希釈塗料の特性				評価結果	
	電導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	クローン効率 (mg/c)	中和剤濃度 (mg 当 量/100g 固形分)	固形分 (%)	ガスピンホール性 (v)	つきまわり性 (μm)
実施例 1	1150	48	16.3	19.9	< 260	10
実施例 2	1100	40	19.0	19.8	< 260	9
実施例 3	1066	45	18.0	19.8	< 260	9
実施例 4	1200	55	14.3	20.0	< 260	12
実施例 5	1250	46	20.0	19.9	< 260	10
比較例 1	1600	30	26.0	20.0	200	6
比較例 2	1200	28	26.0	14.0	240	1
比較例 3	1800	40	20.0	20.0	240 \leq	9
比較例 4	950	48	16.2	20.0	< 260	6

【0058】

【発明の効果】以上説明した通り本発明によれば、特に亜鉛鋼板又は亜鉛めっき鋼板に対するガスピンホール発生を抑制し、かつ高いつきまわり性を有する塗膜が得られるカチオン電着塗料組成物を提供できる。

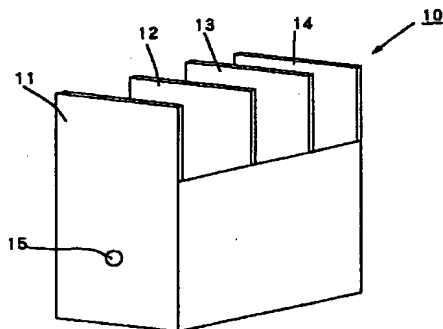
* 【図面の簡単な説明】

【図 1】つきまわり性を評価する際に用いるボックスの一例を示す斜視図である。

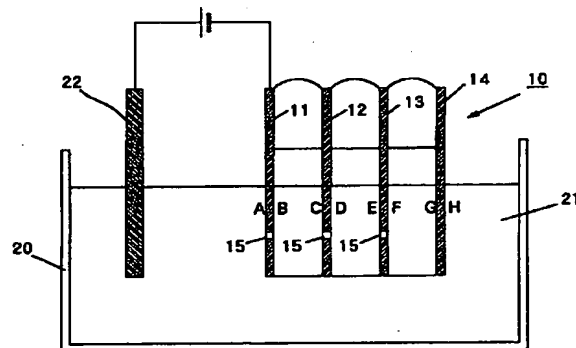
【図 2】つきまわり性の評価方法を示す説明図である。

*

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 石渡 賢
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社東京事業所内

Fターム(参考) 4D075 BB87X BB89X BB89Y BB89Z

DB02 DB05 DC12

4J038 EA011 NA20 PA04 PC02